

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07235220 A**

(43) Date of publication of application: **05 . 09 . 95**

(51) Int. Cl.

H01B 5/14
H01B 13/00
H05K 9/00

(21) Application number: **06136523**

(22) Date of filing: **26 . 05 . 94**

(30) Priority: **28 . 12 . 93 JP 05334856**

(71) Applicant: **SUMITOMO METAL MINING CO LTD**

(72) Inventor: **KAWADA SOICHI**
YUKINOBU MASAYA

(54) TRANSPARENT CONDUCTIVE SUBSTRATE AND ITS MANUFACTURE

(57) Abstract:

PURPOSE: To lower the surfacial resistance and improve optical properties and weather resistance of a transparent conductive substrate by setting it the volumetric content concentration and the specific resistance of oxide super fine powder of a transparent electrode film to be within prescribed ranges, respectively and setting the haze value of the film to be a prescribed % a prescribed thickness of the electrode film.

CONSTITUTION: A transparent conductive substrate is

composed of a visible light transmissive substrate, a transparent conductive film formed on the substrate and consisting of a binder of mainly silica in which oxide super fine powder with 0.1 μ m or smaller average particle size is dispersed, and an overcoat film formed on the transparent conductive film and consisting of mainly silica. The volumetric content concentration the oxide super fine powder of the transparent electrode film is 40-75% and the specific resistance of the transparent electrode film is 0.01-0.5 Ω cm and the haze value of the film is 0.5-2% when the thickness of the transparent electrode film is 0.5-2 μ m and 0-1% when the thickness is less than 0.5 μ m.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 7 - 2 3 5 2 2 0

(43)公開日 平成7年(1995)9月5日

| | | | | |
|---------------------------|-------|---------|-----|--------|
| (51)Int. Cl. [°] | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| H 0 1 B | 5/14 | A | | |
| | 13/00 | 5 0 3 B | | |
| H 0 5 K | 9/00 | V | | |

審査請求 未請求 請求項の数 2

F D

(全 1 1 頁)

(21)出願番号 特願平6-136523

(22)出願日 平成6年(1994)5月26日

(31)優先権主張番号 特願平5-334856

(32)優先日 平5(1993)12月28日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72)発明者 川田 宗一

愛媛県新居浜市王子町3-53-7

(72)発明者 行延 雅也

愛媛県新居浜市王子町1-7

(74)代理人 弁理士 押田 良久

(54)【発明の名称】 透明導電性基板およびその作製方法

(57)【要約】

【目的】 表面抵抗が小さく、光学特性に優れかつ耐候性に優れた透明導電性基板を得る。

【構成】 酸化物超微粉を溶剤中に分散せしめてなる透明導電インクを透明基板上に塗布、乾燥した後、透明基板上にシリカゾルを主成分とするオーバーコート液を塗布し、次いで乾燥または乾燥、焼成することにより、比抵抗が0.01~0.5Ω・cm、ヘーズ値が0~2%、体積含有濃度40~75%の透明導電性基板を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 可視光線を透過する基板と、該基板上に形成された平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の酸化物超微粉が、シリカを主成分とするバインダー中に分散した透明導電膜と、該透明導電膜上に形成されたシリカを主成分とするオーバーコート膜とから構成される透明導電性基板であって、該透明導電膜の酸化物超微粉の体積含有濃度が $40\sim 75\%$ であり、該透明導電膜の比抵抗が $0.01\sim 0.5\Omega\cdot\text{cm}$ であり、膜のヘーズ値が該透明導電膜の厚さが $0.5\sim 2\mu\text{m}$ のとき $0.5\sim 2\%$ 、該透明導電膜の厚さが $0.5\mu\text{m}$ 未満のとき $0\sim 1\%$ であることを特徴とする透明導電性基板。

【請求項2】 酸化物超微粉を溶剤中に分散せしめて得られる透明導電インクを可視光線を透過する基板上に塗布・乾燥し、酸化物超微粉単体からなる透明導電膜を形成せしめた後、該透明導電膜上にシリカゾルを主成分とするオーバーコート液を塗布し、次いで乾燥もしくは乾燥・焼成することを特徴とする透明導電性基板の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液晶ディスプレイ(LCD)、太陽電池等の電極、ブラウン管等の帯電防止あるいは電磁波シールド等に用いるのに最適な透明導電性基板およびその作製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に透明導電性基板は、インジウム-錫酸化物(ITO)やアンチモン-錫酸化物(ATO)等の酸化物をスパッター法やCVD法等によりガラス基板上に成膜させることにより得られるし、また可視光の波長よりも粒径の小さい導電性の超微粉を含有した透明導電インクをガラス等の基板上に塗布し乾燥させた後、 400°C 以上の高温で焼成することにより得られる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記前者の方法による場合は、高価な装置を必要とし、生産性や製品の歩留が低いために、安価な透明導電性基板を得ることは困難であった。また、上記後者の方法による場合は、導電性超微粉間に空隙が残るため、光が散乱し光学特性が劣る。そこで、従来のこの空隙を埋めるため、あらかじめ透明導電インクにガラス形成成分を入れて透明導電性基板を作製する方法が提案されているが、このガラス形成成分は、導電性超微粉間に介在して導電膜の表面抵抗を増加させる原因になるという問題があり、このため上記後者の方法では、透明導電性基板の光学特性と表面抵抗値に対する所望条件を同時に満足させることは困難であった。また、上記後者の方法で作製した透明導電性基板は、空気中に数か月放置しておくと、大気中の水分によると考えられる劣化のために膜の抵抗が上昇していくという耐候性の面での問題点もあった。

【0004】本発明は、従来の技術の有するこのような問題点に鑑みなされたものであり、その目的とするところは、表面抵抗が小さく、光学特性に優れかつ耐候性に優れた透明導電性基板およびその作製方法を提案しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明に係る透明導電性基板は、可視光線を透過する基板と、該基板上に形成された平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の酸化物超微粉が、シリカを主成分とするバインダー中に分散した透明導電膜と、該透明導電膜上に形成されたシリカを主成分とするオーバーコート膜とから構成される透明導電性基板であって、該透明導電膜の酸化物超微粉の体積含有濃度が $40\sim 75\%$ であり、該透明導電膜の比抵抗が $0.01\sim 0.5\Omega\cdot\text{cm}$ であり、膜のヘーズ値が該透明導電膜の厚さが $0.5\sim 2\mu\text{m}$ のとき $0.5\sim 2\%$ 、該透明導電膜の厚さが $0.5\mu\text{m}$ 未満のとき $0\sim 1\%$ であることを特徴とする。

【0006】また、この透明導電性基板の作製方法としては、酸化物超微粉を溶剤中に分散せしめて得られる透明導電インクを可視光線を透過する基板上に塗布・乾燥し、酸化物超微粉単体からなる透明導電膜を形成せしめた後、該透明導電膜上にシリカゾルを主成分とするオーバーコート液を塗布し、次いで乾燥もしくは乾燥・焼成することを特徴とする。

【0007】可視光線を透過する基板としては、ソーダライムガラス(転位点 660°C)、低アルカリガラス(転位点 670°C)、無アルカリガラス(転位点 730°C)、等が用いられる。その他の基板として、シリコン半導体基板等も用いることができる。

【0008】透明導電インクとしては、インジウム-錫酸化物(ITO)、アンチモン-錫酸化物(ATO)、または酸化亜鉛-酸化アルミニウム、酸化ルテニウム(RuO_2)、三酸化レニウム(ReO_3)等の可視光の波長よりも粒径の小さい酸化物超微粉を溶剤中に分散させたものが用いられる。また、これらの酸化物超微粉を混ぜ合わせ、ブレンドして用いることも可能であるが、好ましくは導電性がよいITO超微粉が最適である。

【0009】オーバーコート液としては、アルキルシリケートおよびその低縮合物を、塩酸等の触媒の存在下で加水分解して得られるシリカゾルからなるものが用いられる。

【0010】透明導電インクを基板上に塗布し、インク中の溶剤を揮発させるインクの乾燥は、導電性超微粉の最密充填を行うため、ゆっくり行うことが好ましい。基板上への透明導電インクおよびオーバーコート液の塗布には、ワイヤバーコーティング法、ドクターブレードコーティング法、スピンコート法、ディップコート法、スプレーコート法等が用いられる。

【0011】

【作用】本発明において、透明導電インクは、フィラーとしての粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは粒径 $0.01\sim 0.05\mu\text{m}$ のITO、ATO等の導電性超微粉と溶剤とからなる。溶剤は一般の塗料、インクに用いられる有機溶剤または水を用いることができる。

【0012】有機溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、イソホロン、ジアセトンアルコール等のケトン系溶剤、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、セルソルブ、ブチルセルソルブ、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート等の多価アルコール誘導体、その他N-メチルピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド等があげられる。

【0013】透明導電インクは、導電性超微粉が十分に分散した状態にあり、このため、超微粉単体からなる導電膜を形成できる。導電性超微粉が十分に分散した状態を得るために、微量の界面活性剤等の添加剤を使用することもできる。

【0014】一方、本発明において、透明導電インクは、バインダーとなる成分が含まれていない。このため、最終的には超微粉単体からなる導電膜が形成されるが、その導電膜中の超微粉間には空隙が存在し、その空隙が光の散乱因子となり、導電膜の光学特性（ヘーズ値）が悪化したり、また基板への密着力が弱く、さらに導電性超微粉の接触部が強固に接合されていないため表面抵抗が大きくなったりする。

【0015】最終的に得られる導電膜の光学特性を向上させ、表面抵抗値を小さくするため、透明導電インクを塗布した後の乾燥をゆっくり行い、導電膜中の酸化物超微粉の体積含有濃度を $40\sim 75\%$ 、好ましくは $50\sim 70\%$ の範囲にすることが必要である。 40% 未満では抵抗値が大きくなり、光学特性も悪化するからである。

【0016】さらに、本発明では、導電膜を形成した後、導電膜中の超微粉の間にオーバーコート液が十分しみ込むので、導電膜中のバインダー部分とオーバーコート膜が同時に形成される。このため、従来の透明導電インクにガラス形成成分を入れて作製される透明導電性基板に比べて、優れた光学特性および導電性が得られる。

【0017】また、導電膜の形成と全く独立して、バインダー部分を変えることができるので、例えば弗素

(F)を含有するシリカゾルを用いたり、シリカゾルに他のジルコニア化合物、チタン化合物、アルミニウム化合物またはその加水分解物等を加えたオーバーコート液により、膜の光学特性（透過率、ヘーズ値、屈折率、反射率）をコントロールすることも可能である。

【0018】本発明においては、オーバーコート液を塗布後、乾燥することにより硬化を行い透明導電膜上にオ

ーバーコート膜を形成せしめる。オーバーコート液の乾燥は、 80°C 以上、好ましくは $150\sim 180^{\circ}\text{C}$ で行う。

【0019】オーバーコート膜により透明導電膜が被覆されると、オーバーコート液のシリカゾルが導電性超微粉どうしを強固に結合させると同時に基板とも強固に結合するため、得られる透明導電膜の膜強度は著しく上昇する。例えば、この方法によりITO膜上にオーバーコートした場合、その鉛筆硬度を9H程度へ上昇させることができる。

【0020】また、オーバーコート膜の塗布膜厚が厚い場合、硬化時の収縮応力により膜中にクラックが入ってしまう。また、オーバーコート膜の塗布膜厚が小さい場合、透明導電膜中の空隙をすべて埋めることができないため、透明導電膜の光学特性は改善されない。これらのことより、オーバーコート膜の膜厚は、導電膜中の空隙を埋めるのに十分でかつ厚すぎないことが望まれる。通常のシリカゾルからなるオーバーコート液を用いれば、導電性超微粉層（ $0\sim 2\mu\text{m}$ 厚）にオーバーコート膜として、 $0.4\mu\text{m}$ 以下の膜厚とすることが好ましい。

【0021】オーバーコートすると、シリカゾルからなるオーバーコート液が浸透し、硬化することにより、空隙は埋められて光の散乱が防止され、透明導電膜の光学特性は著しく改善され、透明導電膜の厚さが $0.5\sim 2\mu\text{m}$ のときはヘーズ値が $0.5\sim 2\%$ であり、透明導電膜の厚さが $0.5\mu\text{m}$ 未満のときはヘーズ値が $0\sim 1\%$ の透明導電性基板が得られる。

【0022】さらに、シリカゾルからなるオーバーコート液により得られるオーバーコート膜は、硬化する際収縮するため、下地となる透明導電膜は圧縮応力を受け、導電膜中の導電性超微粉の接触部は強固に接合され、表面抵抗値は低下する。例えば、オーバーコート膜の硬化により、膜の比抵抗が $30\sim 120\Omega\cdot\text{cm}$ が $0.05\sim 0.3\Omega\cdot\text{cm}$ まで低下される。

【0023】このようにして、 $150\sim 180^{\circ}\text{C}$ 程度の低温でも、低抵抗の透明導電膜を得ることができるが、さらにオーバーコート液を乾燥し、硬化させた後、大気中で約 400°C 以上に加熱し、導電性超微粉の接触部の焼結を促進し、さらに不活性ガス雰囲気中で $400\sim 600^{\circ}\text{C}$ に加熱し、導電性超微粉中に酸素欠陥を導入することにより、さらなる抵抗化を行うことができる。これにより、膜の比抵抗は $0.01\sim 0.5\Omega\cdot\text{cm}$ 程度の透明導電性基板が得られる。

【0024】このようにして得られた透明導電膜は、オーバーコートにより光の散乱が減り光学特性が著しく改善されるが、さらに得られる膜構造が、屈折率の高い導電膜と屈折率の低いオーバーコート膜の2層構造となるため反射防止機能も同時に付与される。ITO超微粉の屈折率はおよそ2.0、オーバーコート膜の屈折率は1.46程度であり、導電膜の屈折率はITO超微粉と

オーバーコート膜の屈折率の中間の値となる。反射防止を行う上で、導電膜の屈折率を上げることが必要であるが、それにはITO超微粉の充填率をできるだけ上げて、ITO超微粉間をオーバーコート液で完全に埋める必要がある。

【0025】本発明では、ITO超微粉の導電膜中の体積含有濃度が40～75%であり、非常に密に充填されており、またITO超微粉間をオーバーコート液で埋めるという方法であり、導電膜の屈折率は1.7～1.85程度まで高まるため、この点でも好ましい透明導電膜が得られる。

【0026】以上のような反射防止機能は、導電膜の厚さを $\lambda/4$ 、 $\lambda/2$ 等に設定して行われるため、導電膜厚が制約される。そこで、導電膜厚を厚くして（例えば0.3 μm 以上）、その表面にノンブレイ処理を行うことも可能である。この方法によれば、200℃以下の温度で表面抵抗 $10^3 \Omega/\square$ 以下の反射防止膜が得られる。

【0027】また、透明導電膜がオーバーコート膜により被覆されることにより、導電膜中への大気中の水分の浸透が妨げられるため、大気中に放置されても、表面抵抗の変化は少なく、耐候性が向上する。

【0028】ところで、膜の表面抵抗の測定方法としては、以下に示す各種方法が知られている。

(A) 導電膜を成膜する前に基板上に平行電極を形成しておき、電極間抵抗を測定する方法。

(B) オーバーコート膜（シリケート）の上から、四探針または二探針プローブを当てて抵抗を測定する方法。

(C) オーバーコート膜（シリケート）の上に平行電極を形成した後、10k～1MHzの交流でインピーダンス測定し、インピーダンスの実部から抵抗を測定する方法。

【0029】(A)の方法は、最も確実性が高いが、電極の形成が容易でなく、また電極を非常に薄く形成しないと、導電膜やオーバーコート膜の成膜に影響を与える。(B)の方法は、最も簡便であるが、本発明のように比較的抵抗の高いオーバーコート膜が導電膜上に形成される場合には測定値がばらつき易く、正確な測定値が得られず（高目の値が得られることがある）、精度的に難点がある。(C)の方法は、比較的簡単に導電膜の抵抗を正確に得ることができる方法である。

【0030】本発明のITO導電膜は、ITO粒子が細*

散乱光線透過率 (%)

$$\text{ヘーズ値 (\%)} = \frac{\text{全光線透過率}}{\text{散乱光線透過率}} \times 100 \quad \cdots \text{式 (1)}$$

全光線透過率

【0035】導電膜の膜厚は、サンプルの1部の破断面を走査電子顕微鏡により観察し測定した。

【0036】また、上記と同様のソーダライムガラス基板（Au電極なし）上に同様の方法で透明導電膜を形成した後、成膜前後の基板重量の差と膜厚および塗工面積

*かく、充填率が高く、表面が平滑なために、(B)のオーバーコート膜を通しての抵抗測定では、オーバーコート膜厚が厚くなると測定値がばらつくことが多いが、図3に(C)の方法のインピーダンス測定の一例、および同じ基板を(A)(B)の方法で測定した値を図中に示すが、(A)(C)の方法はほぼ同じ値となっており、(C)のインピーダンス測定による方法が導電膜の抵抗を正確に示していることがわかる。すなわち、本発明ではオーバーコート膜（シリケート）は高周波の交流を通しやすいため、オーバーコートの上からでも下地の導電膜の抵抗を正確に得ることができるからである。

【0031】

【実施例】

実施例1

75mm×75mmの大きさのソーダライムガラス基板1（厚さ1mm）上に、図2に示すように、Auペースト（N.E.ケムキャット製：M.O.Auペースト）を希釈用シンナー（N.E.ケムキャット製：A-4182）で希釈し、200meshの版でスクリーン印刷し、常温で10分間レベリングした後、120℃で20分間乾燥した。これを大気中550℃で30分間焼成した後冷却し、厚さ0.1～0.2 μm のAu電極2を透明基板上に得た。図2中、Wは3.5cm、tは0.5cm、lは3.5cmである。

【0032】この透明基板上に平均粒径0.03 μm のITO超微粉（住友金属鉱山株式会社製：UFPH-X）を溶剤（イソホロン）に分散させたITO透明導電インク（東北化工株式会社製：DX-101、ITO含有量63.8%）を、線径0.075mmのワイヤバーで塗布し、遠赤外加熱で40℃、10分間乾燥後、80℃で乾燥して透明導電基板（コート前）を作製し、その表面抵抗（電極間抵抗）および光学特性（全光線透過率およびヘーズ値）および膜厚を測定した。その結果を表1に示す。

【0033】なお、全光線透過率およびヘーズ値は、スガ試験株式会社製の直読ヘーズコンピューターHGM-ZDPを用いて基板と共に測定した。ここに言う全光線透過率とは、波長380nm～780nmの可視光線領域における視感透過率であり、直線光と散乱光の双方を含んだものである。ヘーズ値は全光線中における散乱光の割合で、下記式(1)で表される。

【0034】

を測定し、導電膜中のITO粒子の体積含有濃度（vol%）を下記式(2)にて算出した。膜の乾燥は、乾燥後に膜中に溶剤残留がないように、上記の膜を乾燥後、さらに200℃、10分間乾燥した後、重量測定した。その結果を表1に示す。

【0037】

$$\text{導電膜中のITO粒子の体積含有濃度 (vol\%)} = \frac{\text{ITO膜重量 (g)} \times 100}{\text{塗工面積 (cm}^2\text{)} \times \text{膜厚 (\mu m)} \times 7.2 \text{ (g/cm}^3\text{, ITOの比重)}}$$

$$\text{塗工面積 (cm}^2\text{)} \times \text{膜厚 (\mu m)} \times 7.2 \text{ (g/cm}^3\text{, ITOの比重)}$$

……式(2)

【0038】次に、この導電膜上にテトラエチルシリケート40g（コールコート株式会社製：ES-40）、エチルアルコール40g、0.2N-塩酸13.8gを混合し、40℃で2時間加水分解させることにより得られる溶液10gを10gのエタノールで希釈したオーバーコート液を回転速度1200rpmでスピンコートし、常温で5分間乾燥した後、150℃で20分間乾燥し、透明導電性基板（コート後）を作製し、表面抵抗（電極間抵抗）および光学特性（全光線透過率、ヘーズ値）を測定した。オーバーコート後の膜厚は、東京精密株式会社製の表面粗さ測定機サーフコム900Aを用いて測定した。その結果を表1に示す。

【0039】本実施例で用いたITO超微粉の平均粒径は、粉の比表面積（BET吸着法）から、粉が真球であると仮定して求めた値であるが、別に粉の透過型電子顕微鏡写真から測定しても、ほぼ同等の粒径で粒子どうしの凝集も少ない粉末であることが確認されている。

【0040】実施例2

ITO透明導電インク（東北化工株式会社製：DX-101）7gをイソホロン3gで希釈し、透明導電インクとして使用した以外は実施例1と同様の方法で透明導電膜（コート前）および透明導電性基板（コート後）を得た。その結果を表1に示す。

【0041】実施例3

ITO透明導電インク（東北化工株式会社製：DX-101）5gをイソホロン5gで希釈し、透明導電インクとして使用した以外は実施例1と同様の方法で透明導電膜（コート前）および透明導電性基板（コート後）を得た。その結果を表1に示す。

【0042】実施例4

ITO透明導電インク（東北化工株式会社製：DX-101）2gをイソホロン8gで希釈し、透明導電インクとし、透明基板上に回転速度1200rpmでスピンコートした以外は実施例1と同様の方法で透明導電膜（コート前）および透明導電性基板（コート後）を得た。その結果を表1に示す。

【0043】実施例5

実施例4と同様の方法で作製した透明導電性基板（コート後）を大気中450℃で30分間、次いで窒素雰囲気中450℃で20分間熱処理を行って透明導電性基板（コート焼成後）を得た。その結果を表1に示す。

【0044】実施例6

実施例5で得られた透明導電性基板（コート焼成後）を50℃、相対湿度90%以下に放置して、表面抵抗変化

を測定した。その結果を図1に示す。

【0045】比較例1

実施例4と同様の方法で透明導電膜を形成した後、オーバーコート施さずに大気中450℃で30分間、次いで窒素雰囲気中450℃で20分間熱処理を行って得られた透明導電膜を50℃、相対湿度90%以下に放置して、表面抵抗変化を測定した。その結果を図1に示す。

【0046】実施例7

実施例4および実施例5で得られた透明導電性基板を沸騰水に30分間浸漬した後、水を拭き取り、5分間常温、常温に保持した後、膜の外観、光学特性および抵抗を測定した。双方共に膜外観、光学特性、抵抗に変化は見られなかった。

【0047】実施例8

平均粒径0.025μm、錫含有量5.8重量%、圧粉抵抗（100kgf/cm²下で測定）0.36Ω・cmのITO超微粉（住友金属鉱山株式会社製：SUF-P-HX）を溶剤（イソホロン）に分散させた後、濾過して表2のITO透明導電インク-1（ITO含有量：11.7重量%）を得た。これを75mm×75mmの大きさのソーダライムガラス（厚さ1.1mm）上に、常温常湿（20℃、相対湿度60%）で、回転速度1200rpmでスピンコートした後、遠赤外線加熱で40℃、10分間乾燥した後、室温まで冷却し、ITO超微粉単体からなるITO導電膜を得た。得られたITO膜の膜厚は、サンプルの一部の破断面を走査顕微鏡により観察し測定した。

【0048】また、上記と同様のソーダライムガラス基板上に同様の方法で透明導電膜を形成した後、成膜前後の基板重量の差と膜厚および塗工面積を測定し、導電膜中のITO粒子の体積含有濃度（vol%）を算出した。その際、測定精度を高めるため、導電膜の塗布、乾燥を3回繰返して行い、導電膜を厚く形成して測定した。その結果を表3に示す。

【0049】この導電膜上にテトラエチルシリケート40g（コールコート株式会社製）、エチルアルコール40g、0.2N-塩酸13.8gを混合し、40℃で6時間加水分解させることにより得られるシリカゾル溶液を表2の組成に調製したオーバーコート液-1を回転速度180rpmでスピンコートし、そのままの回転で常温で2分間保持した後、180℃で30分間乾燥し、透明導電性基板を作製し、表面抵抗および光学特性（全光線透過率、ヘーズ値、視感反射率）を測定した。その結果を表3に示す。

【0050】なお、表面抵抗は四探針法とインピーダンス測定法の2通りで測定した。四探針法の抵抗測定は三菱油化株式会社製のローレスタMCP-T400を用い、インピーダンス測定は横河ヒューレットパッカード株式会社製のLFインピーダンスアナライザー4192Aを用いた。全光線透過率およびヘーズ値は、スガ試験株式会社製の直読ヘーズコンピューターHGM-ZDPを用いて基板と共に測定した。視感反射率はガラス基板の裏側に黒色マジックペイント（三菱ペイントマーカP X-30）を塗布した後、色彩色差計（ミノルタカメラ株式会社製、CR-300）を用い、JIS Z 8722定義のD-O法により測定した。その測定値は国際照明委員会（CIE）の定めたXYZ表色系の三刺激値のYと色度座標x、yを用いて表され、Yの値が視感反射率を示す。オーバーコート後の膜厚は、東京精密株式会社製の表面粗さ測定機サーフコム900Aを用いて測定した。

【0051】実施例9

実施例8と同様のITO超微粉を用い、表2のITO透明導電インク-2（ITO含有量：27.5重量%）を用い、表2のオーバーコート液-2を用いた以外は、実施例8と同様にして得た透明導電性基板について実施例8と同様の測定を行った結果を表3に示す。

【0052】実施例10

実施例8と同様のITO超微粉を用い、表2のITO透明導電インク-3（ITO含有量：1.9重量%）を得た。これを40℃に加熱された300mm×210mmの大きさのソーダライムガラス（厚さ2mm）上に、20℃、相対湿度60%で、スピンコートした。その際、回転速度180rpmで3分間回転させ、ITO膜を乾燥させた後、表2のオーバーコート液-3をスピンコートし、そのまま回転速度180rpmで2分間回転させ

た後、180℃で30分間乾燥、硬化させ、オーバーコート膜を形成した。このスピンコートするに当り、ソーダライムガラス基板の下には40℃に加熱した290mm×200mm（厚さ10mm）のガラス板を置き、スピンコート工程での基板温度の低下を可及的に防止した。ITO膜、オーバーコート膜の連続スピン工程において、基板温度は40℃から30℃へと、10℃低下した。このような連続スピンコートを施して得られた透明導電性基板について、実施例8と同様の測定を行った結果を表3に示す。

【0053】実施例11

実施例10と同様の方法で得られた透明導電膜を50℃、相対湿度90%下に放置して表面抵抗変化を測定した。その結果を図4に示す。

【0054】比較例2

実施例8、9で用いたソーダライムガラス基板の全光線透過率、ヘーズ値、視感反射率を実施例8と同様の方法で測定した結果を表3に示す。

【0055】比較例3

20 実施例10で用いたソーダライムガラス基板の全光線透過率、ヘーズ値、視感反射率を実施例8と同様の方法で測定した結果を表3に示す。

【0056】実施例12

実施例8と同様の方法で得られた表面抵抗（四探針法）28.4kΩ/□、全光線透過率95.9%、ヘーズ値0.2%の透明導電膜の分光反射率を図5に示す。

【0057】実施例13

30 実施例10と同様の方法で得られた表面抵抗（四探針法）28.4kΩ/□、全光線透過率95.2%、ヘーズ値0.4%の透明導電膜の分光反射率を図6に示す。

【0058】

| 実施例 | | 強 展 性 | | | | | 導電膜中の ITO体積 含有濃度 (vol%) |
|-----|------------|------------------------------|---------------|-------------|------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| | | 表面抵抗 (Ω/\square) | 全光線透過率 (%) | ヘーズ値 (%) | 膜厚 (nm) | 導電膜比抵抗 ($\Omega\cdot\text{cm}$) | |
| 1 | コート前 | 300 | 84.0 | 4.5 | 1.35 | 51.7 | 40.2 |
| | コート後 | 0.03 | 86.0 | 1.0 | 1.05 | 0.009 | — |
| 2 | コート前 | 402 | 87.6 | 2.7 | 0.6 | 26.1 | 49.1 |
| | コート後 | 0.30 | 89.9 | 1.1 | 0.8 | 0.052 | — |
| 3 | コート前 | 1500 | 88.9 | 2.4 | 0.3 | 45 | 48.6 |
| | コート後 | 1.7 | 90.7 | 0.9 | 0.6 | 0.051 | — |
| 4 | コート前 | 7500 | 92.0 | 1.4 | 0.15 | 113 | 44.9 |
| | コート後 | 3.5 | 93.8 | 0.5 | 0.55 | 0.11 | — |
| 5 | コート 焼成後 | 1.2 | 93.4 | 0.8 | 0.35 | 0.02 | — |

| | 成分 | 重量 (%) |
|--------------|-------------------------|--------|
| ITO透明導電インク-1 | ITO超微粉 (登録商標名: SUPP-BI) | 11.7 |
| | イソホロン | 11.3 |
| ITO透明導電インク-2 | ITO超微粉 (登録商標名: SUPP-BI) | 27.5 |
| | イソホロン | 72.5 |
| ITO透明導電インク-3 | ITO超微粉 (登録商標名: SUPP-BI) | 1.9 |
| | イソホロン | 10.6 |
| | メチルイソブチルケトン | 37.5 |
| | アセトン | 50.0 |
| オーバーコート液-1 | シリカゾル液 | 7.7 |
| | エチルアルコール | 37.3 |
| | イソプロピルアルコール (IPA) | 30.0 |
| | n-ブチルアルコール | 20.0 |
| | 水 | 5.0 |
| オーバーコート液-2 | シリカゾル液 | 4.0 |
| | エチルアルコール | 34.2 |
| | イソプロピルアルコール (IPA) | 30.0 |
| | n-ブチルアルコール | 20.0 |
| | 水 | 5.0 |
| オーバーコート液-3 | シリカゾル液 | 7.0 |
| | エチルアルコール | 17.1 |
| | イソプロピルアルコール (IPA) | 30.0 |
| | n-ブチルアルコール | 20.0 |
| | 水 | 5.0 |

【0060】

| | | 実施例 | | | 比較例 | |
|------------------------------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | 8 | 9 | 10 | 2 | 3 |
| 表面抵抗 (Ω/\square) | 四探針法 | 10.1 | 9.1 | 24.6 | — | — |
| | インピーダンス法 | 15.5 | 5.5 | 10.1 | — | — |
| 全光線透過率(%) | | 86.0 | 94.4 | 95.2 | 92.2 | 92.7 |
| ヘーズ値(%) | | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.0 | 0.0 |
| 視感反射率Y(%) | | 0.80 | 1.17 | 0.87 | 2.73 | 2.80 |
| 色座標x | | 0.2722 | 0.2139 | 0.2442 | 0.3083 | 0.3046 |
| 色座標y | | 0.2819 | 0.2556 | 0.2033 | 0.3164 | 0.3159 |
| 導電膜厚(μm) | | 0.08 | 0.21 | 0.10 | — | — |
| オーバーコート膜厚(μm) | | 0.10 | 0.10 | 0.85 | — | — |
| 導電膜比抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) | | 0.12 | 0.13 | 0.19 | — | — |
| 導電膜中のITO体積 含有量度(vol%) | | 60.1 | 52.5 | 52.4 | — | — |

【0061】

【発明の効果】以上説明したごとく、本発明に係る透明導電性基板は、表面抵抗が小さく、光学特性に優れかつ耐候性に優れているため、液晶ディスプレイ(LCD)、太陽電池等の電極、ブラウン管等の帯電防止あるいは電磁波シールド等に最適である。また、この発明方法によれば、高価な装置を必要とせず、生産性や製品の歩留が高いため、高品質の透明導電性基板を安価に提供することができるという大なる効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例6および比較例1における高温雰囲気中の表面抵抗の変化を示す図である。

【図2】本発明の実施例1において使用した電極付基板

を示す概略図である。

【図3】透明導電膜の表面抵抗の測定例を示す図である。

【図4】本発明の実施例11における透明導電膜の表面抵抗の測定結果を示す図である。

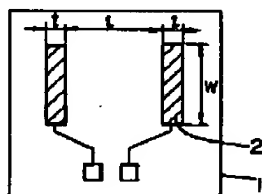
【図5】本発明の実施例12における透明導電膜の分光反射率を示す図である。

【図6】本発明の実施例13における透明導電膜の分光反射率を示す図である。

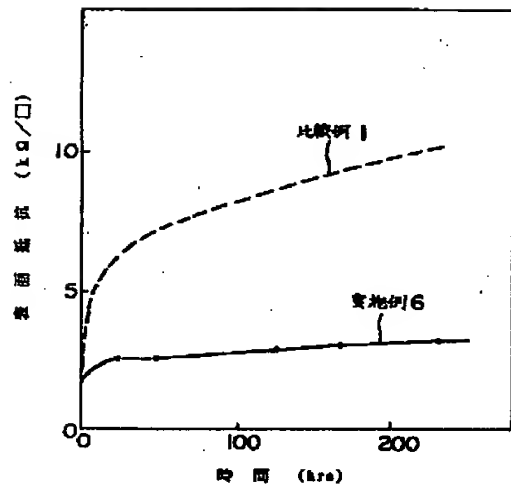
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 電極

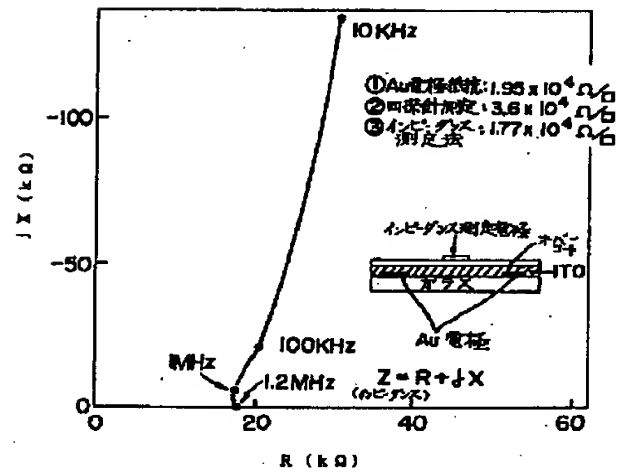
【図2】



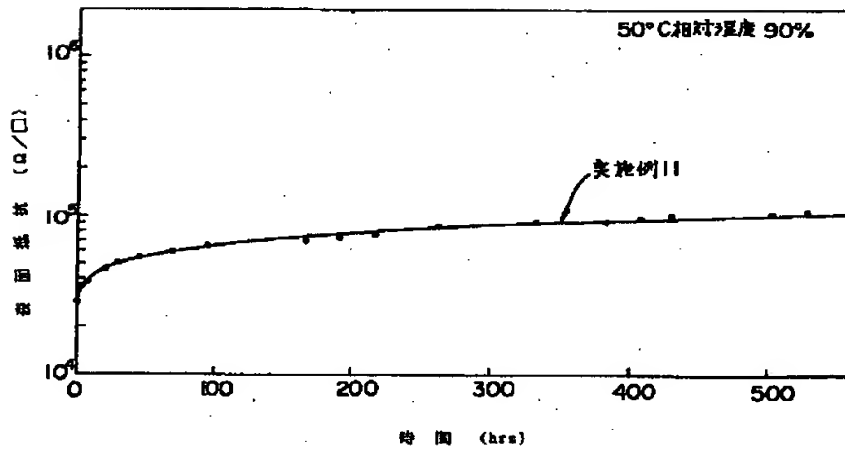
【図1】



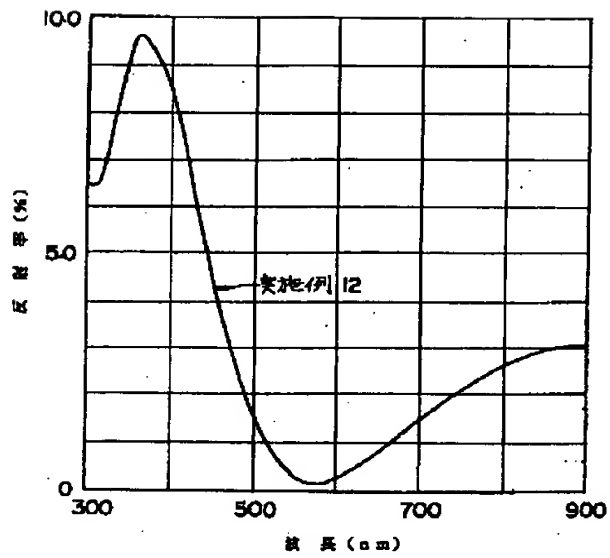
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

